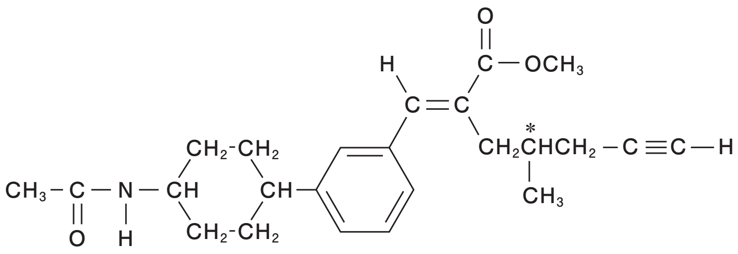
第７講　有機化学＋高分子化合物①

1　次のⅠの各問に答えよ。ただし，原子量は次の値を用い，構造式は下記の例のように示せ。

元素	H	C	O	I
原子量	1.0	12.0	16.0	127.0

構造式の描き方例。＊印をつけた炭素原子は不斉炭素原子を表す。



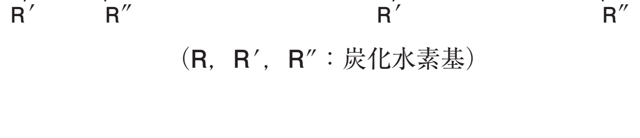
Ⅰ　次の文章を読み，問ア～オに答えよ。

みかんの皮は，昔から漢方薬や入浴剤として使われている。この果皮の成分として，炭素原子と水素原子だけからなる化合物Aが得られた。化合物Aは不斉炭素原子を有し，常温・常圧で無色透明の液体である。化合物Aの構造を決定するために以下のような実験を行った。

実験１　ある一定量の化合物Aを完全燃焼させたところ，二酸化炭素 11.0mg，水 3.6mg が得られた。また，分子量の測定値は 138 ± 3 であった。

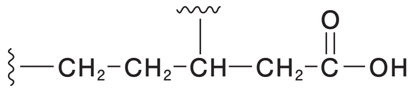
実験２　化合物A50.0mg に水素を付加させたところ，標準状態に換算して 16.5mL の H_2 を吸収し，飽和化合物Bを生じた（ただし，標準状態の H_2 1.00 mol の体積は 22.4L とする）。

実験３　下記のアルケンを酸性の過マンガン酸カリウム溶液中で熱すると，ケトンとカルボン酸を生じる。

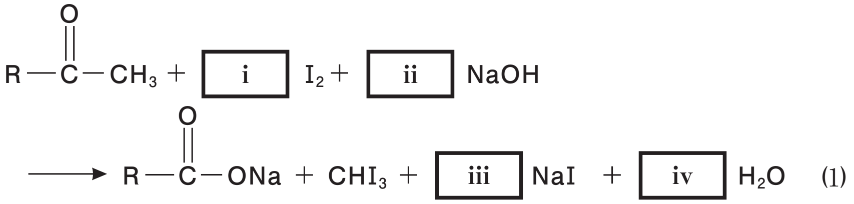


（R，R′，R″：炭化水素基）

化合物 A を酸性の過マンガン酸カリウム溶液中で熱すると，生成物の１つとして以下の部分構造式をもつモノカルボン酸(一価カルボン酸) C が得られた。



実験４　ヨードホルム反応は以下の式(1)にしたがって進行するという。



モノカルボン酸 C はヨードホルム反応を示し，モノカルボン酸 C 0.100 mol に対して，消費されたヨウ素 I_2 の重量は 152.4g であった。この実験と実験３の結果から，モノカルボン酸 C の構造が決定できた。

〔問〕

ア　化合物 A の分子式を求めよ。

イ　実験２から，化合物 A に含まれる不飽和結合の種類と数について２通りの組み合わせが考えられる。それぞれを記せ。

ウ　式(1)の係数 [i] ～ [iv] を記せ。

エ　上記実験１～４で得られた情報から，化合物 A として考えられる構造式は３種類にしぼられる。これらの構造式を示せ。ただし光学異性体は同一の化合物とみなす。

オ　実験２で得られた飽和化合物 B は不斉炭素原子をもたないことがわかった。この情報により，問エで推定された候補の中から化合物 A を特定することができた。その構造式を示せ。また，化合物 A の不斉炭素原子を＊でしるせ。

次のⅡの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	C	N	O	Ag
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	107.9

Ⅱ　次の文章を読み，問**カ**～**シ**に答えよ。

〔文1〕 天然に存在するグルコースのほとんどは，D型である。図1に示すとおり，炭素❶についたヒドロキシ基(以下，❶OH基と呼ぶ)が六員環をはさんで炭素❻の反対側にあるD-グルコースは，α-D-グルコースと呼ばれる。α-D-グルコースを水に溶かすと，①α-D-グルコースとは異なる環状分子や鎖状分子を含む平衡混合物として存在する。

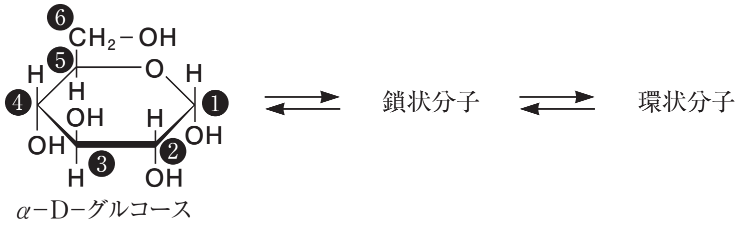


図1　α−D−グルコース水溶液中の平衡混合物

（簡略化のため，環を構成するC原子は省略してある）

〔文2〕 図2に示すとおり，ポリマー分子**P1**は，5個のα-D-グルコース(A～E)間で❶**OH**基と❹**OH**基どうしが脱水縮合して生じるα-グリコシド結合か，または，❶**OH**基と❻**OH**基どうしが脱水縮合して生じるα-グリコシド結合により五糖の単量体を構成し，その単量体がn個重合した構造をもつ。

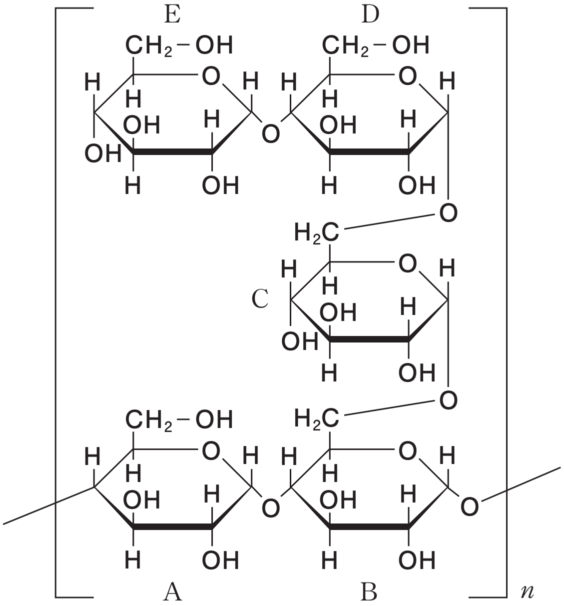
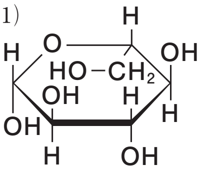
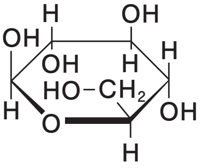


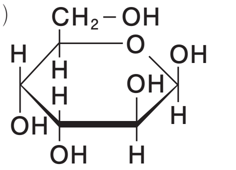
図２　ポリマー分子Ｐ１の構造

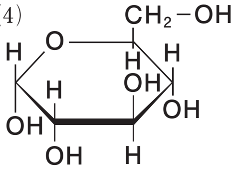
〔問〕

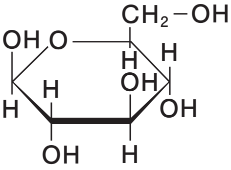
カ　下線部①の環状分子に該当する糖を表している構造式を(1)～(6)からすべて選び，番号で記せ。

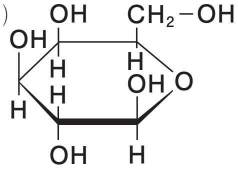
(1)


(2)


(3)


(4)


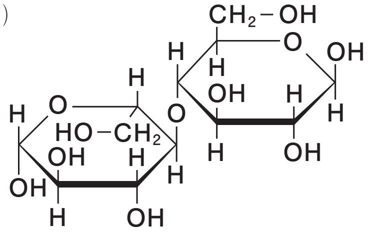
(5)


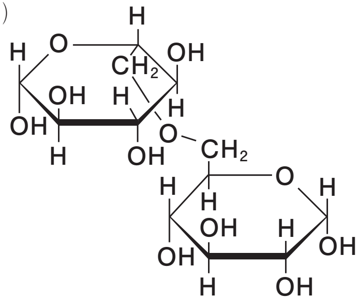
(6)


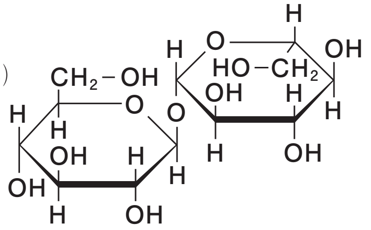
キ　α-D-グルコース水溶液をアンモニア性硝酸銀水溶液と反応させると，銀が析出するが，一般的な脂肪族アルデヒドをアンモニア性硝酸銀水溶液と反応させる場合と比べて銀の析出速度が遅い。その理由を 30 字程度で記せ。

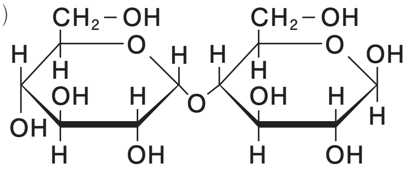
ク　前ページキの反応後，α-D-グルコースはどのような化合物に変換されるか，構造式を記せ。ただし，反応溶液はアルカリ性であることを考慮せよ。

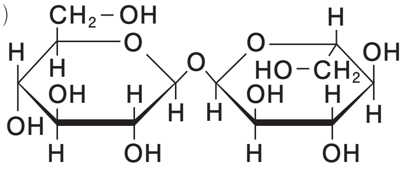
ケ　α-D-グルコース水溶液中の六員環構造をもつ分子どうしが脱水縮合した以下の二糖(1)～(6)のうち，還元作用を示さないものをすべて選び，番号で記せ。

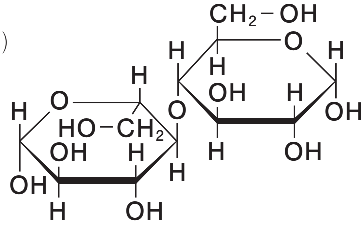
(1)


(2)


(3)


(4)


(5)


(6)


コ　酵素 Q は，α-D-グルコースどうしの❶ OH 基と❻ OH 基間で生じた α-グリコシド結合のみを加水分解する。酵素 Q を用いてポリマー分子 P1（重合度 n）内に存在する❶ OH 基と❻ OH 基間で生じた α-グリコシド結合をすべて加水分解した場合の化学反応式を記せ。ただし，ポリマー分子 P1 の分子式は $(C_{30}H_{50}O_{25})_n$ と表記し，重合部分の両末端は化学反応式に反映させなくてよいものとする。

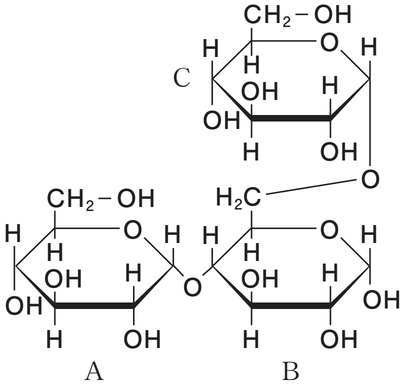
サ　α-D-グルコースを十分量のアンモニア性硝酸銀水溶液と反応させると，1mol の α-D-グルコースあたり 2mol の銀が析出する。8.1g のポリマー分子 **P1** を酵素 **Q** と反応させて，**P1** 分子内に存在する❶ **OH** 基と❻ **OH** 基間で生じた α-グリコシド結合をすべて加水分解した後，酵素 **Q** を除いてから十分量のアンモニア性硝酸銀水溶液と反応させた。その結果，析出する銀の重量を有効数字２桁で記せ。ただし，重合部分の末端の反応は考慮しなくてよいものとし，また，ポリマー分子 **P1** の分子量として $810n$ を用いよ。

シ　α-D-グルコースで五糖を構成する際の異性体の数について考える。下記の３条件をすべて満たす異性体の数は全部でいくつあるか記せ。なお，ポリマー分子 **P1** を構成する単量体も３条件を満たしており，異性体の数に含まれる。

条件１：下図に示す三糖（A－B－C）の部分構造をもつ。

条件２：残り２個の α-D-グルコースは，A，B のいずれに対しても脱水縮合していない。

条件３：縮合の様式はすべて，❶ **OH** 基と❹ **OH** 基間で生じる α-グリコシド結合か，または，❶ **OH** 基と❻ **OH** 基間で生じる α-グリコシド結合のいずれかである。



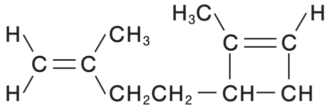
第７講　解答

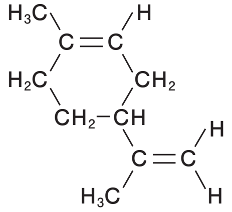
Ⅰ　ア　$C_{10}H_{16}$

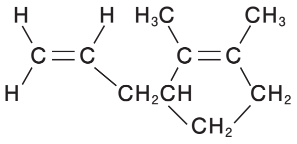
イ　炭素間二重結合２つまたは炭素間三重結合１つ

ウ　i：3　　ii：4　　iii：3　　iv：3

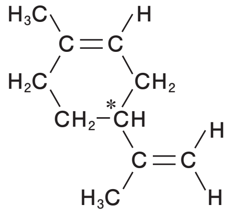
エ







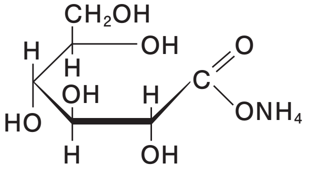
オ



Ⅱ　カ　(1),（2）

キ　アルデヒド基をもつ鎖状分子の割合が小さく，反応速度が遅くなるため。

ク



ケ　(3),（5）

コ　$(C_{30}H_{50}O_{25})_n + 2nH_2O \longrightarrow nC_{12}H_{22}O_{11} + nC_6H_{12}O_6 + (C_{12}H_{20}O_{10})_n$

または$(C_{30}H_{50}O_{25})_n + 2nH_2O \longrightarrow nC_{12}H_{22}O_{11} + nC_6H_{12}O_6 + (C_6H_{10}O_5)_{2n}$

サ　4.3 g

シ　4つ